

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-024784

(43)Date of publication of application : 27.01.2005

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/097

(21)Application number : 2003-188791

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.2003

(72)Inventor : WATANABE SHINKO
TAKADA TAKESHI
INOUE RYUTA
MATSUOKA SONOO
OKI MASAHIRO
TANAKA CHIAKI
YAMADA MASAhide
SHIRAISHI KEIKO

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, METHOD FOR FORMING IMAGE AND PROCESS CARTRIDGE FOR IMAGE FORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner having favorable low temperature fixing property, offset resistance and heat-resistant storage property and giving a high-quality image.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner essentially comprises a coloring agent, a binder resin and a release agent and has resin fine particles containing a crystalline polyester resin present on the toner surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-24784

(P2005-24784A)

(43) 公開日 平成17年1月27日 (2005. 1. 27)

(51) Int. Cl. ⁷

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 9/097

F I

G03G 9/08 311
G03G 9/08 365
G03G 9/08 372
G03G 9/08 381
G03G 9/08 384

テーマコード (参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-188791 (P2003-188791)

(22) 出願日 平成15年6月30日 (2003. 6. 30)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)

テフロン

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

100074505

(74) 代理人

弁理士 池浦 敬明

(72) 発明者

渡邊 真弘

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者

高田 毅

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72) 発明者

井上 電太

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、画像形成方法及び画像形成装置用プロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】 低温定着性、体オフセット性、耐熱保存性が良好で、高品質画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 着色剤、結着樹脂及び離型剤を主成分とする静電荷像現像用トナーであって、結晶性を有するポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子がトナー表面に存在していることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、結着樹脂、着色剤、離型剤を含有するトナーにおいて、結晶性を有するポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子がトナー表面に存在することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】

少なくとも、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体、着色剤、離型剤を含有した組成物を溶解または分散させ、該組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させ、該活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体を反応させた後、もしくは反応させながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥したトナーであって、該水系媒体中に結晶性ポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項3】

結晶性を有するポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子が結晶性を有するポリエステル樹脂をシード重合することにより得られることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】

樹脂微粒子の粒径が20nm～400nmであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】

樹脂微粒子のガラス転移温度が40～150℃であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】

樹脂微粒子のTHF可溶分の重量平均分子量が9千～20万であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】

樹脂微粒子に対する結晶性を有するポリエステル樹脂の含有量が1～80重量%以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】

結晶性を有するポリエステル樹脂が、一般式(1)で表される脂肪族系ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

一般式(1) $[-O-CO-CR^1=CR^2-CO-(CH_2)_n-]_m$
(n、mは繰返し単位の数、R¹、R²は炭化水素基である。)

【請求項9】

結晶性を有するポリエステル樹脂の粉末X線回折装置によるX線回折パターンにおいて、少なくとも2θ=20～25°の位置に回折ピークが存在することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】

結晶性を有するポリエステル樹脂のDSC曲線の最大吸熱ピーク温度が90～130℃であり、F_{1/2}温度が80～130℃であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】

結晶性を有するポリエステル樹脂の粒径が10nm～380nmであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】

トナーのガラス転移点(T_g)が40～70℃であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】

トナーの流出開始温度(T_{fb})が100～170℃であることを特徴とする請求項1～

11のいずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】

トナー粒子の重量平均粒径が3～8 μ mであることを特徴とする請求項1～13のいずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】

トナー粒子の重量平均粒径／個数平均粒径が1.25以下であることを特徴とする請求項1～14のいずれか記載の乾式トナー。

【請求項16】

トナー粒子の平均円形度が1.000～0.960であることを特徴とする請求項1～15のいずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】

トナー中に含有されるポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量のピークが1000～30000、30000以上成分が1%以上、且つ、数平均分子量が2000～15000であることを特徴とする請求項1～16のいずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項18】

トナー中に含有されるポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量1000以下成分が0.1～5.0%であることを特徴とする請求項1～17のいずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項19】

トナー中に含有されるポリエステル樹脂のTHF不溶分が1～15%であることを特徴とする請求項1～18のいずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項20】

トナーが離型材としてワックスを含有することを特徴とする請求項1～19のいずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項21】

該トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする請求項1～20のいずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項22】

請求項1の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧及び／又は加熱の条件下で行われることを特徴とする請求項2～21のいずれか記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項23】

請求項1～22のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されたトナー容器。

【請求項24】

像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像する画像形成方法において、該トナーが請求項1～23のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項25】

少なくとも像担持体、現像手段を具備してなる画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、該現像手段におけるトナーが請求項1～22のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーであることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は静電荷像現像用トナーに関し、詳しくは、電子写真、静電記録、静電印刷等の画像形成方法で用いられる静電荷像現像用トナー、このトナーを用いる画像形成方法、画像形成装置用プロセスカートリッジに関する。

【0002】

【従来の技術】

乾式現像方式で用いられている定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから、加熱ヒートローラー方式が広く一般に用いられている。近年はトナーの低温定着化による省エ

エネルギーを図るため、定着時にトナーに与えられる熱エネルギーは小さくなる傾向にある。

【0003】

1999年度の国際エネルギー機関(IEA)のDSM(Demand-side Management)プログラム中には、次世代複写機の技術調達プロジェクトが存在し、その要求仕様が公表され、30cpm以上の複写機については、前記待機時間が10秒以内、待機時の消費電力が10～30ワット以下(複写速度で異なる)とするよう、従来の複写機に比べて飛躍的な省エネ化の達成が要求されている。

この要求を達成するための方法の一つとして、加熱ヒートローラー等の定着部材を低熱容量化させて、トナーの温度応答性を向上させる方法が考えられるが、十分満足できるものではない。

【0004】

前記要求を達成し待機時間を極小にするためには、トナー自体の定着温度を下げ、使用可能時のトナー定着温度を低下させることが必須の技術的達成事項であると考えられる。

こうした低温定着化に対応すべく、従来多用されてきたスチレン-アクリル系樹脂にかえて、低温定着性にすぐれ耐熱保存性も比較的良好なポリエステル樹脂の使用が試みられている。

【0005】

しかし、更なる低温定着化のためには、樹脂そのものの熱特性をコントロールすることが必要となるが、ガラス転移温度(T_g)を下げすぎると耐熱保存性を悪化させたり、分子量を小さくして樹脂を F_1/F_2 温度を下げすぎるとホットオフセット発生温度を低下させるなどの問題がある。このため、低温定着性に優れたポリエステル樹脂でも、樹脂そのものの熱特性をコントロールすることにより低温定着性に優れ、かつホットオフセット発生温度の高いトナーを得るには至っていない。

【0006】

この問題を解決するために、結着樹脂中にガラス転移温度でシャープメルト性を有する特定の非オレフィン系結晶性重合体を添加する試み[特開昭62-63940号公報(特許文献1)]や、結晶性ポリエステルを用いる試み[特許第2931899号明細書(特許文献2)、特開2001-222138号公報(特許文献3)]がある。

しかし、これらのシャープメルト性を有するものを混練する場合、熔融粘度が極端に低くなり、着色剤や離型剤の微分散化を妨げやすい。着色剤の分散不均一は、着色度低下となり、高濃度の画像が得られなかったり、フルカラートナーでは鮮明な画像が得られなかったりする。また、着色剤がカーボンなどの低抵抗の物質では、分散状態が悪いとトナーの抵抗を下げ、現像性の悪化による地肌汚れや、転写性の悪化によるべた部の濃度むら等が発生する。また、離型剤の分散不均一は、トナー表面へのワックス存在確率を高め、着色剤不均一と同様に現像性の悪化による問題を生じる。更に、経時において、2成分現像剤の場合のキャリアや1成分現像剤の場合の帯電ローラーやブレードへの、離型剤融着によるさまざまな問題を生じ、耐久性が悪化しやすい。

【0007】

近年のように小粒径化が進んだ状態では、トナー構成材料の分散不均一による問題が、より顕著となる。

この問題を解決するために、サブミクロンサイズの結晶性を有する樹脂粒子を、非晶性樹脂や離型剤などのその他の構成材料の微粒子とともに凝集させてトナー化する試み[特開2002-108018号公報(特許文献4)]がある。しかしこの方法では、結晶性を有する樹脂が粒子表面に存在しにくく、そのシャープメルト性が低温定着化に効率よく使われていない。

したがって、DSMの要求仕様を満たすような、更なる低温定着化トナーには、従来の技術領域よりさらに進んだ低温定着技術の確立が必要である。

【0008】

【特許文献1】

特開昭62-63940号公報

【特許文献2】

特許第2931899号明細書

【特許文献3】

特開2001-222138号公報

【特許文献4】

特開2002-108018号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の第1の目的は、従来以上の低温定着性と耐オフセット性を併せ持ち、さらに耐熱保存性も問題ないトナーを提供することである。本発明の第2の目的は、解像度が良く、地肌汚れや濃度むらがない高品質の画像を得ることのできる静電荷像現像用トナーを提供することである。本発明の第3の目的は、経時において画像品質が低下しない耐久性のよい静電荷像現像用トナーを提供することである。本発明の第4の目的は、上記静電荷像現像用トナーを用いる画像形成方法、画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、結晶性を有する樹脂のシャープメルト性を効果的に発現させるために鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち本発明は、下記(1)～(25)のとおりであり、これによって上記課題は達成される。

【0011】

(1) 少なくとも、結着樹脂、着色剤、離型剤を含有するトナーにおいて、結晶性を有するポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子がトナー表面に存在することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0012】

(2) 少なくとも、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体、着色剤、離型剤を含有した組成物を溶解または分散させ、該組成物溶液または分散液を水系媒体中で分散させ、該活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体を反応させた後、もしくは反応させながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥したトナーであって、該水系媒体中に結晶性ポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0013】

(3) 結晶性を有するポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子が結晶性を有するポリエステル樹脂をシード重合することにより得られることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の静電荷像現像用トナー。

【0014】

(4) 樹脂微粒子の粒径が20nm～400nmであることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0015】

(5) 前記樹脂微粒子のガラス転移温度が40～150℃であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0016】

(6) 前記樹脂微粒子のTHF可溶分の重量平均分子量が9千～20万であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0017】

(7) 該樹脂微粒子に対する結晶性を有するポリエステル樹脂の含有量が1～80重量%以下であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0018】

(8) 結晶性を有するポリエステル樹脂が、一般式(1)で表される脂肪族系ポリエステル樹脂であることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

一般式(1) $[-O-CO-CR^1=CR^2-CO-(CH_2)_n-]_m$

(n、mは繰返し単位の数、R¹、R²は炭化水素基である。)

【0019】

(9) 結晶性を有するポリエステル樹脂の粉末X線回折装置によるX線回折パターンにおいて、少なくとも $2\theta=20\sim25^\circ$ の位置に回折ピークが存在することを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0020】

(10) 結晶性を有するポリエステル樹脂のDSC曲線の最大吸熱ピーク温度が90～130℃であり、F_{1/2}温度が80～130℃であることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0021】

(11) 結晶性を有するポリエステル樹脂の粒径が10nm～380nmであることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0022】

(12) 該トナーのガラス転移点(T_g)が40～70℃であることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0023】

(13) 該トナーの流出開始温度(T_{fb})が100～170℃であることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0024】

(14) 該トナー粒子の重量平均粒径が3～8μmであることを特徴とする前記(1)～(13)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0025】

(15) 該トナー粒子の重量平均粒径/個数平均粒径が1.25以下であることを特徴とする前記(1)～(14)のいずれかに記載の乾式トナー。

【0026】

(16) 該トナー粒子の平均円形度が1.000～0.960であることを特徴とする前記(1)～(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0027】

(17) 該トナー中に含有されるポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量のピークが1000～30000、30000以上成分が1%以上、且つ、数平均分子量が2000～15000であることを特徴とする前記(1)～(16)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0028】

(18) 該トナー中に含有されるポリエステル樹脂のTHF可溶分の分子量分布において、分子量1000以下成分が0.1～5.0%であることを特徴とする前記(1)～(17)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0029】

(19) 該トナー中に含有されるポリエステル樹脂のTHF不溶分が1～15%であることを特徴とする前記(1)～(18)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0030】

(20) 該トナーが離型材としてワックスを含有することを特徴とする前記(1)～(19)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0031】

(21) 該トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする前記(1)～(20)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0032】

(22) 前記(1)の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧及び／又は加熱の条件下で行われることを特徴とする前記(2)～(21)のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【0033】

(23) 前記(1)～(22)のいずれかに記載の静電荷現像用トナーが充填されたトナー容器。

【0034】

(24) 像担持体上に形成した静電潜像をトナーで現像する画像形成方法において、該トナーが前記(1)～(23)のいずれかに記載の静電荷現像用トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0035】

(25) 少なくとも像担持体、現像手段を具備してなる画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、該現像手段におけるトナーが前記(1)～(22)のいずれかに記載の静電荷現像用トナーであることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下本発明をさらに詳細に説明する。

本発明のトナーは結晶性を有するポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子がトナー表面に存在するものである。

結晶性を有するポリエステル樹脂は融点を持ち、その温度において結晶転移を起こすと同時に、固体状態から急激に熔融粘度が低下し、紙などの記録媒体への定着機能を発現する。一方、非晶性樹脂はT_gから徐々に熔融粘度が低下し、定着機能を発現するまでには時間がかかる。したがって、T_gを低くしたり分子量を低くするなどして、低い温度で熔融粘度を下げる必要があるが、保存性や耐ホットオフセット性が不十分になりやすい。しかし、結晶性を有するポリエステル樹脂を含有することにより、非晶性樹脂だけではできなかった、保存性や耐ホットオフセット性の悪化を伴わない熔融粘度の低下を達成できる。

【0037】

このとき、結晶性を有する樹脂が粒子表面に多いほど、効率的であり、本発明のトナーのように粒子表面に存在すると、非常に効率的である。熔融混練工程から粉碎工程を経て粒子を得る方法では、結晶性を有する樹脂を粒子表面に存在させるためには、含有量を多くするか、あるいは分散状態を悪くして、結晶性を有する樹脂の界面を粉碎界面とする方法が考えられる。

【0038】

しかし、含有量を多くする方法は、非晶性樹脂の組成や物性にもよるが、保存性が悪化したり耐ホットオフセット性が不十分となる場合がある。また、分散状態を悪くする方法は、着色剤や離型剤などの分散状態も悪くする。逆に着色剤や離型剤の分散状態をよくするために、混練時の剪断力を高くする方向にすると、結晶性を有する樹脂が、非晶性の樹脂や離型剤と相溶し、シャープメルト性を発現しない場合もある。したがって、熔融混練時から含有する方法で、粒子表面に効果的に結晶性を有する樹脂を存在させることは難しい。

【0039】

本発明においてトナー表面に結晶性を有するポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子を存在させるには、1つは結晶性を有するポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子を母体粒子作成後にこれと機械混合することにより、トナー表面に存在させることである。熔融混練時に結晶性を有する樹脂が存在しないので、熔融粘度の低下がなく、着色剤や離型剤の分散性を妨げることがない。

【0040】

他の1つは、少なくとも、有機溶媒中に、活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体、着色剤、離型剤を含有した組成物を溶解または分散させ、該組成物溶液ま

たは分散液を水系媒体中で分散させ、該活性水素基を有する化合物と反応可能な部位を有する重合体を反応させた後、もしくは反応させながら、該有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥したトナーであって、該水系媒体中に結晶性ポリエステル樹脂を含む樹脂微粒子を含むことにより、トナー表面に存在させる。

【0041】

その結果、結晶性を有するポリエステル樹脂は、これを熔融混練時から含有する場合よりも少ない量で、低温定着性を発現でき、なおかつ結晶性ポリエステルと共に、樹脂が存在することにより現像性や転写性に問題がなく高品質の画像を得ることができる。また、離型剤の帯電部材への融着による帯電性低下が抑制され、耐久性に優れたトナーを得ることができる。さらに、結晶性ポリエステルのシード重合することにより、結晶性ポリエステル起因の流動性の悪化が見られず、良好な現像性、転写性が見られる。

【0042】

また、結晶性を有するポリエステル樹脂は、融点で急激に熔融粘度が低下するため、非晶性樹脂ほどT_gを低くする必要がないため、熱安定性に優れる。したがって、結晶性を有するポリエステル樹脂がトナー表面に存在する本発明のトナーは、熱保存性に優れるトナーとなる。そのため、非晶性樹脂のT_gをさらに低くすることも可能であり、より低温定着性のトナーが得られる。

【0043】

このようなトナー構成を得るために、結晶性を有するポリエステル樹脂微粒子はその粒径が、20～400 nmであることが好ましい。微粒子の粒径がこれより大きい場合には、母体粒子に付着しにくく低温定着性のトナーが得られない場合がある。また微粒子だけの凝集体が発生する場合もある。一方、微粒子の粒径がこれより小さいものは、作成が難しく現実的でない。

【0044】

本発明における結晶性を有するポリエステル樹脂微粒子の含有量は、低温定着性への効果を発現するために、トナー母体に対して0.5重量%以上であることが必要である。この量が多くなると低温定着化への効果が大いだが、多すぎると母体粒子表面に被覆しきれなくなり、結晶性を有する樹脂が単独で存在するようになる。また、被覆しきれたととしても、着色剤の存在しない無色の樹脂が表層に厚く存在することになり、そのような粒子から得られた画像では、高い画像濃度が得られない場合がある。したがって、多くても20重量%以下であることが好ましい。より好ましくは15重量%以下である。

【0045】

(樹脂微粒子)

本発明で使用する樹脂微粒子は、ガラス転移点(T_g)が40～150℃であり、及び/又はTHF可溶成分の重量平均分子量が9千～20万であることが条件であり、前述したようにガラス転移点(T_g)が40℃未満、及び/又は重量平均分子量が9千未満の場合、トナーの保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングが発生してしまう。ガラス転移点(T_g)が150℃以上、及び/又は重量平均分子量が20万以上の場合、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害してしまい、定着下限温度が上がってしまう。

【0046】

この樹脂微粒子の粒径は20～400 nmであることが好ましい。樹脂微粒子の平均粒径が20 nm未満では、トナー表面上に残存する樹脂微粒子が皮膜化またはトナー表面全体を密に覆う状態となり、樹脂微粒子がトナー内部のバインダー樹脂成分と定着紙との接着性を阻害し、定着下限温度の上昇が見られ、さらに粒径、及び形状制御も困難になる。また、樹脂微粒子の粒径が400 nmより大きいと、トナー表面上に残存する樹脂微粒子が凸部として大きく突出したり、粗状態の多重層として樹脂微粒子が残存し、現像部攪拌時のストレスにより、樹脂微粒子の脱離が見られる。

樹脂微粒子の粒径は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA-920(堀場製作所社製)により体積平均径として計測できる。

【0047】

結晶性を有するポリエステルとともに使用される樹脂成分は、樹脂微粒子が水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えば、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体が得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

【0048】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0049】

結晶性を有するポリエステルのシード重合する際に用いられるモノマーとしては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。また必要に応じて架橋剤を用いることも出来る。

【0050】

本発明の結晶性を有するポリエステル樹脂は、炭素数2~20のジオール化合物、およびこれらの誘導体を含有するアルコール成分と、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸など多価カルボン酸化合物、およびこれらの誘導体を含有する酸成分とを用いて合成される脂肪族系ポリエステルである。特に、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の炭素数2~6の直鎖のアルキレングリコールおよびこれらの誘導体を含有するアルコール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸などの脂肪族ジカルボン酸、およびこれらの誘導体を含有する酸成分とを用いて合成される、下記一般式(1)で表される脂肪族系ポリエステル樹脂が好ましい。

一般式(1) $[-O-CO-CH_2-CH_2-CO-(CH_2)_n-]_m$

(n, mは繰返し単位の数、R¹、R²は炭化水素基である。)

【0051】

また、ポリエステルの結晶性および軟化点の観点から、非線状のポリエステル樹脂を合成するために、アルコール成分にグリセリンなどの3価以上の多価アルコールを追加したり、酸成分に無水トリメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸などを追加して縮重合を行なってもよい。

【0052】

本発明における樹脂微粒子が結晶性を有するか否かは、粉末X線回折装置によるX線回折パターンにピークが存在するかどうかで確認できる。本発明の結晶性を有するポリエステル樹脂は、少なくとも $2\theta=20\sim25^\circ$ の位置に回折ピークが存在するものである。粉末X線回折測定は理学電機RINT1100を用い、管球をCu、管電圧ー電流を50kVー30mAの条件で広角ゴニオメーターを用いて測定した。

【0053】

結晶性を有する樹脂は融点を持ち、融点において急激に熔融粘度が低下するので、含有量だけでなく、融点と軟化温度 $[T(F_{1/2})]$ ($F_{1/2}$ 温度と表わすこともある)によっても定着下限温度を制御することが可能である。本発明においては、耐熱保存性が悪化しない範囲で低いことが好ましく、結晶性を有するポリエステルの融点が90~130℃の範囲、 $F_{1/2}$ 温度が80~130℃の範囲にあることが好ましい。融点および

$F_1/2$ 温度が上記範囲以下では、シャープメルト性を有し、低温定着性に効果を発現しやすい結晶性ポリエステルは合成が困難であり、130℃以上の場合には定着下限温度が高くなるため低温定着性が得られなくなる。ここで、結晶性を有するポリエステル樹脂の融点とは、DSC測定での2回目の昇温時における最大吸熱ピーク温度を指す。

【0054】

軟化温度 $[T(F_1/2)]$

この $T(F_1/2)$ は樹脂の溶融しやすさの指標となるもので、 $T(F_1/2)$ が高くなるとその樹脂の溶融性が悪くなり、その樹脂を溶融に高い温度を要することになり、一方、 $T(F_1/2)$ が低くなると、その樹脂の溶融性が良くなり、その樹脂の溶融を低い温度で行うことができる。

【0055】

＜軟化温度 $[T(F_1/2)]$ の測定方法＞

高架式フローテスターCFT-500（島津製作所社製）を用い、ダイス径1mm、加圧10kg/cm²、昇温速度3℃/minの条件下で1cm²の試料を溶融流出させた時の流出開始点から流出終了点までの1/2に相当する温度により測定される。

【0056】

（トナーのガラス転移点）

本発明において、トナーの樹脂成分として変性ポリエステルと未変性ポリエステルを含むが、変性ポリエステルを伸長、及び／または架橋させたポリマーは分子量が高いため、明確なガラス転移挙動が観測されない。そのため、トナーのガラス転移点（ T_g ）と未変性ポリエステルのガラス転移点（ T_g ）に差は見られず、トナーのガラス転移点（ T_g ）は未変性ポリエステルのガラス転移点（ T_g ）によって調整することが可能であり、トナーのガラス転移点として、通常40～70℃、好ましくは45～55℃である。40℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃を超えると低温定着性が不十分となる。架橋及び／又は伸長されたポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0057】

＜ガラス転移点（ T_g ）の測定方法＞

T_g の測定方法について概説する。 T_g を測定する装置として、理学電機社製TG-DSCシステムTAS-100を使用した。

まず、試料約10mgをアルミ製試料容器に入れ、それをホルダーユニットにのせ、電気炉中にセットする。次に、室温から昇温速度10℃/minで150℃まで加熱した後、150℃で10min間放置後、室温まで試料を冷却して10min放置した。窒素雰囲気下で再度150℃まで昇温速度10℃/minで加熱してDSC測定を行った。 T_g は、TAS-100システムを用いて、 T_g 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

【0058】

（ D_4/D_n ：重量平均粒径／個数平均粒径）

本発明の静電荷現像用トナーの重量平均粒径（ D_4 ）が3～8μmであり、個数平均粒径（ D_n ）との比（ D_4/D_n ）が1.25以下、好ましくは1.05～1.25である静電荷現像用トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。

また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【0059】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも重量平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

【0060】

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、 $D4/Dn$ が1.25よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

また、 $D4/Dn$ が1.05より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーの帯電が不十分になる場合が見られ、また、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

【0061】

コールターカウンター法によるトナー粒子の粒度分布の測定装置としては、コールターカウンターTAA-IIやコールターマルチサイザーII（いずれもコールター社製）があげられる。以下に測定方法について述べる。

【0062】

まず、電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を0.1～5ml加える。ここで、電解液とは1級塩化ナトリウムを用いて約1%NaCl水溶液を調製したもので、例えばISOTON-II（コールター社製）が使用できる。ここで、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子又はトナーの体積、個数を測定して、体積分布と個数分布を算出する。得られた分布から、トナーの重量平均粒径（ $D4$ ）、個数平均粒径を求めることができる。

【0063】

チャンネルとしては、2.00～2.52μm未満；2.52～3.17μm未満；3.17～4.00μm未満；4.00～5.04μm未満；5.04～6.35μm未満；6.35～8.00μm未満；8.00～10.08μm未満；10.08～12.70μm未満；12.70～16.00μm未満；16.00～20.20μm未満；20.20～25.40μm未満；25.40～32.00μm未満；32.00～40.30μm未満の13チャンネルを使用し、粒径2.00μm以上乃至40.30μm未満の粒子を対象とする。

【0064】

（円形度および円形度分布）

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが重要であり、平均円形度が0.95以下で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を、実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.99～0.96のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは、平均円形度が0.987～0.965で円形度が0.95未満の粒子が10%以下である。

【0065】

この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-2000(東亜医用電子株式会社製)により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~0.5ml加え、更に測定試料を0.1~0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、分散液濃度を3000~1万個/ μ lとして前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0066】

結晶性を有するポリエステル樹脂微粒子を付着させる母体粒子は、少なくとも結着樹脂、着色剤、離型剤を含有するものである。

ここでの結着樹脂は非晶性樹脂であり、これには従来公知の樹脂がすべて使用可能である。例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-塩化ビニル共重合体、スチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ロジン変成マレイン酸樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、石油系樹脂、水素添加された石油系樹脂などがある。これら中でも芳香族化合物を成分として含有するスチレン系樹脂やポリエステル樹脂が好ましい。特に好ましいものはポリエステル樹脂である。

【0067】

ポリエステル樹脂は多価アルコールと多価カルボン酸から合成される。多価アルコールや多価カルボン酸は、結晶性ポリエステル樹脂(A)に使われる成分が使用可能であり、これ以外にもビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物、イソフタル酸、テレフタル酸およびそれらの誘導体などがある。

これらの樹脂は単独使用に限らず、2種以上併用することも可能である。

【0068】

(活性水素基を有する化合物と反応可能な部位有する重合体)

本発明において、変性ポリエステル系樹脂としてイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーを用いることが出来る。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0069】

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。

【0070】

ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキシサイド(エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキサ

イドなど)付加物;上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。

【0071】

3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど);3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど);上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0072】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。

【0073】

ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など);アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など);芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。

これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。

【0074】

3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。

【0075】

なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

【0076】

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比 $[OH]/[COOH]$ として、通常 $2/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $1.3/1 \sim 1.02/1$ である。

【0077】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど);脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど);芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど);芳香族脂肪族ジイソシアネート($\alpha, \alpha, \alpha, \alpha$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど);イソシアヌレート類;前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの;およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0078】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比 $[NCO]/[OH]$ として、通常 $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。 $[NCO]/[OH]$ が5を超えると低温定着性が悪化する。 $[NCO]$ のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0079】

末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0080】

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子当たり含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子当たり1個未満では、架橋及び/又は伸長後の変性ポリエステル分子の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0081】

(活性水素基を有する化合物)

本発明においては、活性水素基を有する化合物として、アミン類を用いることができる。アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、およびB1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

【0082】

ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。

【0083】

3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。

【0084】

アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

【0085】

アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

【0086】

アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

【0087】

B1~B5のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記B1~B5のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

【0088】

これらアミン類(B)のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0089】

さらに、必要により架橋及び/又は伸長は停止剤を用いて反応終了後の変性ポリエステルの分子量を調整することができる。停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0090】

アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2を超えたり1/2未満

では、ウレア変性ポリエステル(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0091】

(THF不溶分)

トナーにTHF不溶分を1~15%含ませることによりホットオフセット向上につながる。THF不溶分はカラートナーにおいては、ホットオフセットには効果があるものの光沢性やOHPの透明性については確実にマイナスであるが、離型幅を広げるなどには1~15%内で効果を発揮するケースもある。トナーにTHF不溶分の調整は、変性ポリエステルの伸長、及び/又は架橋を未変性ポリエステルの酸価によって制御することにより調整することが出来る。測定方法については下記に示す。

【0092】

<THF不溶解分測定方法>

樹脂又はトナー約1.0g(A)を秤量する。これにTHF約50gを加えて20℃で24時間静置する。これを、まず遠心分離で分けJIS規格(P3801)5種Cの定量用ろ紙を用いてろ過する。このろ液の溶剤分を真空乾燥し樹脂分のみ残査量(B)を計測する。この残査量がTHF溶解分である。THF不溶解分(%)は下記式より求める。

$$\text{THF不溶解分}(\%) = (A - B) / A$$

トナーの場合樹脂以外のTHF不溶解分量(W1)とTHF溶解分量(W2)は別途公知の方法例えばTG法による熱減量法で調べておき下記式より求める。

$$\text{THF不溶解分}(\%) = (A - B - W2) / (A - W1 - W2) \times 100$$

【0093】

(分子量分布)

トナーの分子量分布は以下に示す方法により測定される。

トナー約1gを三角フラスコで精評した後、THF(テトラヒドロフラン)10~20gを加え、バインダー濃度5~10%のTHF溶液とする。40℃のヒートチャンバー内でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを1ml/minの流速で流し、前記THF試料溶液20μlを注入する。

【0094】

試料の分子量は、単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とリテンションタイムとの関係から算出する。検量線はポリスチレン標準試料を用いて作成される。単分散ポリスチレン標準試料としては、例えば東ソー社製の分子量 $2.7 \times 10^2 \sim 6.2 \times 10^6$ の範囲のものを使用する。検出器には屈折率(RI)検出器を使用する。カラムとしては、例えば東ソー社製のTSKgel、G1000H、G2000H、G2500H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H、GMHを組み合わせて使用する。

【0095】

メインピーク分子量は、通常1000~30000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。分子量1000未満成分の量が増えると耐熱保存性が悪化傾向、及びキャリア汚染が起こるため、5.0重量%以下にすることが好ましい。分子量30000以上成分が増えると単純には低温定着性が低下傾向になるがバランスコントロールで低下を極力押さえることも可能である。分子量30000以上の成分の含有量は1%以上で、トナー材料により異なるが好ましくは3~6%である。1%未満では十分な耐ホットオフセット性が得られず、10%以上では光沢性、透明性が悪化するケースも発生する。

【0096】

Mnは2000~15000でMw/Mnの値は5以下が好ましい。5以上だと、シャープメルト性に欠け、光沢性が損なわれる。また、THF不溶分を1~15%含むポリエステル樹脂を使用することでホットオフセット向上につながる。THF不溶分はカラートナーにおいてはホットオフセットには効果があるものの光沢性やOHPの透明性については確実にマイナスであるが離型幅を広げるなどには1~15%内で効果を発揮するケースも

ある。

【0097】

(有機溶媒)

本発明において、有機溶媒としてトナー組成物を溶解、及び／又は分散可能な溶媒で有れば特に限定するものではない。好ましいものとしては、該溶剤の沸点が150℃未満であることが除去が容易である点から好ましい。

該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどを単独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

トナー組成物100部に対する溶剤の使用量は、通常40～300部、好ましくは60～140部、さらに好ましくは80～120部である。

【0098】

本発明のトナーは、一成分現像剤としても、キャリアと組み合わせてなる二成分現像剤としても用いることができる。

【0099】

本発明のトナーを、一成分現像剤あるいは二成分現像剤いずれで用いる場合においても、トナーは容器に充填され、トナーが充填された容器は、画像形成装置とは別途に流通され、ユーザーが画像形成装置に装着して画像形成するのが、一般的である。

前記容器として用いられるものは限定的でなく、従来のボトル型あるいはカートリッジ型に限らず用いられる。

また、画像形成装置とは電子写真法によって画像を形成するための装置であれば限定されず、例えば複写機とかプリンターが包含される。

【0100】

本発明における画像形成方法及び装置の実施の形態を説明する。ここで、図1は、本発明に係る画像形成方法及び装置の一例を示す概略構成図である。

図1において、像担持体である感光体1は図中の矢印方向（反時計回り）に回転され、帯電ローラ2により一様に帯電される。その後、図示しない露光部からの原稿像の露光あるいは図示しない光書き込み装置からのレーザ光による光書き込み等により像露光され、感光体1上には静電潜像が形成される。現像装置3内には、現像剤4が入っている。この現像剤4には、キャリアとトナーの混合体である二成分現像剤が用いられる。現像剤4を攪拌すると、摩擦帯電によりトナーが帯電する。現像装置3の感光体1との対向位置には、内部に複数の磁石あるいは複数の磁極を有するマグネットローラが配設された現像スリーブ5が配置されており、現像剤4は磁力により現像スリーブ5上に担持されて感光体1との対向位置に搬送され、感光体1上の静電潜像をトナーで現像する。

【0101】

感光体1の回転方向で現像装置3の下流側には転写ベルト6が配設されており、この転写ベルト6は駆動ローラと従動ローラに張架されて図中の矢印方向に回転される。また、転写ベルト6は図示しない接離機構により感光体1に対して接離可能に設けられており、転写時には感光体1に接触してニップ部を形成し転写紙Sを搬送する。また、転写ベルト6の裏面側にはバイアスローラ6aを介して図示しない電源によりトナーと逆極性の電圧（転写出力）が印加されている。

【0102】

図示しない給紙部から搬送された転写紙Sは、感光体1への作像タイミングに合わせてレジストローラ18により感光体1と転写ベルト6のニップ部に給紙され、感光体1上に現像されたトナー像は、上記転写ベルト6と感光体1間の電界により、感光体1と転写ベルト6の間に挟まれた転写紙S上に転写される。トナー像が転写された転写紙Sは、その後、転写ベルト6により搬送され、図示しない定着装置を通り抜け、この際、トナー像は転写紙上に熱定着される。そして定着後の転写紙Sは図示しない排紙部に排紙される。一方、転写しきれずに感光体上に残ったトナーは、クリーニングブレード7により堰き止めら

れ、回収ばね8により回収コイル9の上に入れられる。そして回収コイル9によりトナーはリサイクルトナーとして、現像装置3に戻される。またクリーニング後の感光体1は除電ランプ20で除電される。

【0103】

(結晶性ポリエステルを含む樹脂微粒子の製造方法)

結晶性を有するポリエステルが不溶、又は完全溶解しない重合性単量体に結晶性を有するポリエステル樹脂、及び有機溶剤に可溶な樹脂成分を入れ、溶液が透明になるまで加熱攪拌を行う。この熔融液を急冷して結晶を析出させ、これをサンドミル等のメディア分散機で分散することにより結晶性を有するポリエステルの微粒子分散液を得た。得られた微粒子分散液を界面活性剤等を用いて水分散し、重合開始剤を用いて重合させることにより、微粒子分散液が得られた。乾式で母体粒子に添加する場合は、この微粒子分散液を30℃で真空乾燥し、微粒子粉体を得ることが出来る。また、必要に応じて微粒子分散液を洗浄、乾燥して用いることも出来る。

【0104】

(結晶性ポリエステルのシード重合した樹脂微粒子の製造方法)

結晶性を有するポリエステルが不溶な有機溶剤に結晶性を有するポリエステル樹脂を入れ、溶液が透明になるまで加熱攪拌を行う。この熔融液を急冷して結晶を析出させ、これをサンドミル等のメディア分散機で分散することにより結晶性を有するポリエステルの微粒子分散液が得られる。この微粒子分散液を30℃で真空乾燥し、微粒子粉体を得ることが出来る。この微粒子粉体を界面活性剤を用いて水中に分散し、重合性単量体、重合開始剤を添加加熱することにより結晶性を有するポリエステルの樹脂をシード重合した樹脂微粒子分散液が得られる。

【0105】

(トナーの製造方法)

本発明の母体粒子の製造は、母体粒子構成材料を熔融混練後、粉碎分級して得られるものが、従来の方法として一般的であるが、この方法に限らず、以下に述べる方法で製造することが出来るが、本発明は勿論これらに限定されるものではない。

【0106】

トナーバインダーを構成する変性ポリエステル系樹脂は、例えば以下の方法などで製造することができる。まず、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシシタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。

【0107】

本発明のトナーを製造する際に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられる。

【0108】

水系媒体中でプレポリマー(A)、及び未変性ポリエステル(C)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、樹脂微粒子を含む水系媒体中にプレポリマー(A)、及び未変性ポリエステル(C)からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

【0109】

プレポリマー(A)、及び未変性ポリエステル(C)と他のトナー組成物である(以下トナー原料と呼ぶ)着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、予めトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色

剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0110】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20 μ mにするために高速せん断式が好ましい。

高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~3000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150℃(加圧下)、好ましくは5~30℃である。分散温度が高温になれば、カーボンの凝集、及びワックスの粒子表面への露出が起こるため、低温のほうが好ましい。

【0111】

プレポリマー(A)、及び未変性ポリエステル(C)を含むトナー組成物100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、樹脂微粒子と共に分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0112】

プレポリマー(A)からウレア変性ポリエステルを合成する工程は水系媒体中でトナー組成物を分散する前にアミン類(B)を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類(B)を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

【0113】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ヒリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0114】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホン酸グリシン塩、

モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0115】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(以上、旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129(以上、住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(以上、ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(以上、大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(以上、トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F-150(以上、ネオス社製)などが挙げられる。

【0116】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪酸一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪酸4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

【0117】

また、水に難溶の無機化合物分散剤としては、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0118】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0119】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によ

っても除去できる。分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長及び／又は架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0120】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、プレポリマー(A)、及び未変性ポリエステル(C)が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いた方が粒度分布がシャープになるので好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であると除去が容易であるので好ましい。

【0121】

これらの溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。

【0122】

プレポリマー(A)100重量部に対する溶剤の使用量は、通常0〜300重量部、好ましくは0〜100重量部、さらに好ましくは25〜70重量部である。溶剤を使用した場合は、伸長及び／又は架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。伸長及び／又は架橋反応時間は、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分〜40時間、好ましくは2〜24時間である。反応温度は、通常、0〜150℃、好ましくは5〜50℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0123】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0124】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0125】

【実施例】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、ここでの部は重量基準である。

また、本発明の各実施例で作成したトナーの特性評価は以下の方法で行なった。

【0126】

1) 定着性評価

定着ローラーとしてテフロンローラーを使用した(株)リコー製複写機 MF2200定

箱部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ6200紙をセットし複写テストを行った。このときの結果を表1に示した。

定着温度を変化させてコールドオフセット温度(定着下限温度)とホットオフセット温度(耐ホットオフセット温度)を求めた。従来の低温定着トナーの定着下限温度は140～150℃程度である。尚低温定着の評価条件は、紙送りの線速度を120～150mm/sec、面圧1.2Kgf/cm²、ニップ幅3mm、高温オフセットの評価条件は紙送りの線速度を50mm/sec、面圧2.0Kgf/cm²、ニップ幅4.5mmと設定した。

各特性評価の基準は以下のとおりである。

▲1▼ 低温定着性(5段階評価)

5:130℃未満、4:130～140℃、3:140～150℃、2:150～160℃、1:160℃以上

▲2▼ ホットオフセット性(5段階評価)

5:201℃以上、4:200～191℃、3:190～181℃、2:180～171℃、1:170℃以下

【0127】

2) 熱保存性の評価

ガラス容器にトナーを充填し、55℃の恒温槽にて24時間放置する。このトナーを24℃に冷却し、針入度試験(JIS K2235-1991)にて針入度を測定する。この値が大きいトナー程、熱に対する保存性が優れている。この値が15mm以下の場合は、使用上問題が発生する可能性が高い。

針入度に基づく熱保存性の判定基準は次の通りである。

5:貫通、4:25mm以上、3:20～25mm、2:15～20mm、1:15mm未満

【0128】

3) 解像度評価

(株)リコー製MF-2200に現像剤をセットし、常温/常湿の環境下において、主走査、副走査方向ともに、600dot/inch、150line/inchの1ドット独立網点画像を出力し、ドット抜け、画像濃度ムラを4段階で目視評価した。

4:非常に良好、3:良好、2:実用上は問題ないレベル、1:実用上問題があるレベル

【0129】

4) 着色度評価

(株)リコー製MF-2200に現像剤をセットし、常温/常湿の環境下においてべた部を有する画像を出力し、べた部のIDをマクベス濃度計で測定した。

4:1.4以上で非常に良好、3:1.35～1.4未満、2:1.3～1.35未満、1:1.3未満で実用上問題がある。

【0130】

5) 耐久性評価

(株)リコー製MF-2200に現像剤をセットし、常温/常湿の環境下において100000万枚の連続画像出力を行い、その後の現像剤の帯電量と画質から4段階で評価した。

4:初期に比べて帯電量と画質に大きな変化がない

3:初期に比べて帯電量が低下しているが、画質に大きな変化はない

2:地汚れが発生するが実用上問題ないレベル

1:実用上問題があるレベルの地汚れが発生する

【0131】

(結晶性ポリエステル樹脂No. 1の合成例)

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した5リットルの四つ口フラスコに1,4-ブタンジオール25モル、フマル酸23.75モル、無水トリメリット酸1.65モル、ハイドロキノン5.3gを入れ、160℃で5時間反応させた後、200℃に昇温して

1時間反応させ、さらに8.3KPaにて1時間反応させ結晶性ポリエステル樹脂No. 1を得た。融点119℃、Mn710、Mw2100、酸価24、水酸基価28であった。

【0132】

(結晶性ポリエステル樹脂No. 2~4の合成例)

原料を下記のものに変更する以外は、合成例1と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂No. 2~4を得た。

【0133】

No. 2	1, 4-ブタンジオール	25モル
	フマル酸	21.25モル
	無水トリメリット酸	5モル
	ハイドロキノン	5.7g

融点96℃、Mn620、Mw1750、酸価37、水酸基価8であった。

【0134】

No. 3	1, 4-ブタンジオール	23.75モル
	エチレングリコール	1.25モル
	フマル酸	22.75モル
	無水トリメリット酸	1.65モル
	ハイドロキノン	4.8g

融点128℃、Mn1650、Mw6400、酸価24、水酸基価44であった。

【0135】

No. 4	1, 4-ブタンジオール	22.5モル
	エチレングリコール	5モル
	フマル酸	23.75モル
	無水トリメリット酸	5モル
	ハイドロキノン	5.8g

融点82℃、Mn1100、Mw4700、酸価25、水酸基価33であった。

【0136】

(樹脂微粒子作成例1)

酢酸エチル100重量部に結晶性を有するポリエステル樹脂No. 1を20重量部入れ、70℃で30分攪拌し透明な溶融状態を作成した。この溶融液を急冷して結晶を析出させ、これをサンドミルで10時間分散してさらに微粒子化した。この分散液を30℃で真空乾燥し、樹脂微粒子No. 1を得た。

【0137】

(樹脂微粒子作成例2)

結晶性を有するポリエステル樹脂をNo. 2に変更し、サンドミルでの分散時間を20時間に変更する以外は、樹脂微粒子作成例1と同様にして、樹脂微粒子No. 2を得た。

【0138】

(樹脂微粒子作成例3)

結晶性を有するポリエステル樹脂をNo. 3に変更し、サンドミルでの分散時間を6時間に変更する以外は、樹脂微粒子作成例1と同様にして、樹脂微粒子No. 3を得た。

【0139】

(樹脂微粒子作成例4)

結晶性を有するポリエステル樹脂をN_o. 1に変更し、サンドミルでの分散時間を1時間に変更する以外は、樹脂微粒子作成例1と同様にして、樹脂微粒子N_o. 4を得た。

【0140】

(微粒子分散液の作成例1)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子N_o. 1を276部入れ、水683部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業製)11部添加し、室温にて400回転/分で30分攪拌した。同容器にスチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液[微粒子分散液1]を得た。

[微粒子分散液1]をLA-920で測定した体積平均粒径は、105nmであった。[微粒子分散液1]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは59℃であり、重量平均分子量は15万であった。

【0141】

(微粒子分散液の作成例2)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子N_o. 1を276部入れ、水683部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業製)11部添加し、室温にて400回転/分で30分攪拌した。同容器にスチレン150部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル43部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液[微粒子分散液2]を得た。

[微粒子分散液2]をLA-920で測定した体積平均粒径は、110nmであった。[微粒子分散液2]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは104℃であり、重量平均分子量は17万であった。

【0142】

(微粒子分散液の作成例3)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子N_o. 1を157.7部入れ、水683部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業製)11部添加し、室温にて400回転/分で30分攪拌した。同容器にスチレン103部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル90部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液[微粒子分散液3]を得た。

[微粒子分散液3]をLA-920で測定した体積平均粒径は、120nmであった。[微粒子分散液3]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは78℃であり、重量平均分子量は12万であった。

【0143】

(微粒子分散液の作成例4)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子N_o. 2を157.7部入れ、

水683部、メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部添加し、室温にて400回転/分で30分撹拌した。同容器にスチレン150部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル43部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液〔微粒子分散液4〕を得た。

〔微粒子分散液4〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、72nmであった。〔微粒子分散液4〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは98℃であり、重量平均分子量は15万であった。

【0144】

（微粒子分散液の作成例5）

撹拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子No. 2を207部入れ、水683部、メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部添加し、室温にて400回転/分で30分撹拌した。同容器にスチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液〔微粒子分散液5〕を得た。

〔微粒子分散液5〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、68nmであった。〔微粒子分散液5〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは53℃であり、重量平均分子量は12万であった。

【0145】

（微粒子分散液の作成例6）

撹拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子No. 2を207部入れ、水683部、メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部添加し、室温にて400回転/分で30分撹拌した。同容器にスチレン103部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル90部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液〔微粒子分散液6〕を得た。

〔微粒子分散液6〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、71nmであった。〔微粒子分散液6〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは75℃であり、重量平均分子量は14万であった。

【0146】

（微粒子分散液の作成例7）

撹拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子No. 3を69部入れ、水683部、メタクリル酸エチレンオキシサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部添加し、室温にて400回転/分で30分撹拌した。同容器にスチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間撹拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸

アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熱成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液〔微粒子分散液7〕を得た。

〔微粒子分散液7〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、195nmであった。〔微粒子分散液7〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは51℃であり、重量平均分子量は10万であった。

【0147】

（微粒子分散液の作成例8）

スチレン83重量部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部に結晶性を有するポリエステル樹脂No. 1を276部入れ、70℃で30分攪拌し透明な溶融状態を作成した。この溶融液を急冷して結晶を析出させ、これをサンドミルで10時間分散してさらに微粒子化した。この分散液を攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、入れ、水683部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部添加し、室温にて400回転/分で30分攪拌した。同容器に過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熱成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液〔微粒子分散液8〕を得た。〔微粒子分散液8〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、110nmであった。〔微粒子分散液8〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは54℃であり、重量平均分子量は14万であった。

【0148】

（微粒子分散液の作成例9）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子No. 4を276部入れ、水683部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部添加し、室温にて400回転/分で30分攪拌した。同容器にスチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熱成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液〔微粒子分散液9〕を得た。

〔微粒子分散液9〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、955nmであった。〔微粒子分散液9〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは57℃であり、重量平均分子量は15万であった。

【0149】

（微粒子分散液の作成例10）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子No. 4を248.4部入れ、水68.3部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部添加し、室温にて400回転/分で30分攪拌した。同容器にスチレン8.3部、メタクリル酸8.3部、アクリル酸ブチル11部、過硫酸アンモニウム0.1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液3部加え、75℃で5時間熱成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液〔微粒子分散液10〕を得た。

【微粒子分散液10】をLA-920で測定した体積平均粒径は、125nmであった。

【微粒子分散液10】の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは55℃であり、重量平均分子量は8万であった。

【0150】

(微粒子分散液の作成例11)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、樹脂微粒子No. 1を276部入れ、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業製)11部添加し、室温にて400回転/分で30分攪拌した。同容器にスチレン63部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル130部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熱成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体)でシード重合された結晶性を有するポリエステル樹脂の水性分散液【微粒子分散液11】を得た。

【微粒子分散液11】をLA-920で測定した体積平均粒径は、110nmであった。

【微粒子分散液11】の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは30℃であり、重量平均分子量は10万であった。

【0151】

(母体粒子Aの作成例1)

母体粒子の構成材料をヘンシェルミキサー中で十分攪拌混合した後、2軸押し出し機にて混練し、冷却後、体積平均粒径が $9.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ になるように粉碎、分級し、母体粒子Aを得た。混練条件は、混練機出口での混練品の温度が130~140℃となるよう混練機の温度設定を行った。粉碎、分級は、体積平均粒径が、 $6.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ になるように調整した。

<母体粒子Aの構成材料>

樹脂1(表1)	96部
ポリエチレンワックス(融点85℃)	4部
カーボンブラック(三菱化学製 #44)	10部
サリチルサンジルコニウム塩	1部

【0152】

実施例1

微粒子分散液1を30℃で減圧乾燥器にて乾燥し、樹脂微粒子aを得た。

母体粒子Aを80部、前記樹脂微粒子aを20部、疎水性シリカ0.3部、および酸化チタン0.3部を、ヘンシェルミキサーで攪拌混合し(攪拌回転数2000rpmで30秒間を5回)トナー1を得た。

このトナーをSEMで観察したところ、粒子表面に結晶性を有する樹脂が付着した状態であることが確認された。このトナー2.5部と、シリコンコートフェライトキャリア(芯材粒径 $4.5 \mu\text{m}$)97.5部を、ターブラーミキサーで攪拌し現像剤1を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

【0153】

実施例2

実施例1において、微粒子分散液1を微粒子分散液2に変更した以外は、実施例1と同様に現像剤2を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

コールドオフセットの発生のため、実施例1のトナーよりも低温定着性が劣るトナーとなった。この結果から、樹脂微粒子のガラス転移点(T_g)は100℃を超えないほうがより好ましいといえる。

【0154】

実施例3

実施例1において、微粒子分散液1を微粒子分散液3に変更した以外は、実施例1と同様

に現像剤3を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

樹脂微粒子中の結晶性を有するポリエステル樹脂の含有率が増したことにより、実施例1より低温定着性が良好な結果となった。

【0155】

実施例4

実施例1において、微粒子分散液1を微粒子分散液4に変更した以外は、実施例1と同様に現像剤4を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

実施例1と比較して樹脂微粒子のTgが高いにも関わらず、低温定着性は実施例1と同等の結果が得られている。これは樹脂微粒子の粒径が小さい為、低温定着性の阻害が抑えられていると考えられる。

【0156】

実施例5

(水相の調整)

水990部、[微粒子分散液5]83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液(エレミノールMON-7:三洋化成工業製)37部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを[水相1]とする。

【0157】

(低分子ポリエステルの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物529部、テレフタル酸208部、アジピン酸46部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸44部を入れ、180℃、常圧で2時間反応し、[低分子ポリエステル1]を得た。[低分子ポリエステル1]は、数平均分子量2500、重量平均分子量6700、Tg43℃、酸価25であった。

【0158】

(中間体ポリエステルの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した[中間体ポリエステル1]を得た。

【0159】

[中間体ポリエステル1]は、数平均分子量2100、重量平均分子量9500、Tg55℃、酸価0.5、水酸基価51であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1]410部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100℃で5時間反応し、[プレポリマー1]を得た。[プレポリマー1]の遊離イソシアネート重量%は、1.53%であった。

【0160】

(ケチミンの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、[ケチミン化合物1]を得た。[ケチミン化合物1]のアミン価は418であった。

【0161】

(MBの合成)

水1200部、カーボンブラック(Printex35 デクサ製)540部[DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5]、ポリエステル樹脂1200部を加え、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)で混合し、混合物を2本ロールを用いて150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎して[マスターバッチ1]を得た。

【0162】

(油相の作成)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル1] 378部、カルナバワックス110部、CCA(サリチル酸金属錯体E-84:オリエント化学工業製)22部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで容器に[マスターバッチ1]500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し[原料溶解液1]を得た。

[原料溶解液1]1324部を容器に移し、ビーズミル(ウルトラビスコミル、アイメックス社製)を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル1]の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パスし、[顔料・ワックス分散液1]を得た。[顔料・ワックス分散液1]の固形分濃度(130℃、30分)は50%であった。

【0163】

(乳化⇒脱溶剤)

[顔料・ワックス分散液1]749部、[プレポリマー1]を115部、[ケチミン化合物1]2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー(特殊機化製)で5,000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1]1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し[乳化スラリー1]を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1]を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行い、[分散スラリー1]を得た。

【0164】

(洗浄⇒乾燥)

[分散スラリー1]100部を減圧濾過した後、

▲1▼:濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

▲2▼:▲1▼の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。

▲3▼:▲2▼の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

▲4▼:▲3▼の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行い[濾過ケーキ1]を得た。

[濾過ケーキ1]を循環乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75μmメッシュで篩い[トナー6]を得た。

【0165】

このトナー2.5部と、シリコンコートフェライトキャリア(芯材粒径45μm)97.5部を、ターブラーミキサーで攪拌し現像剤5を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

実施例1と比較して樹脂微粒子のTgが低く、また粒径も小さいため、優れた低温定着性が得られている。また、樹脂微粒子の付着状態は良好であった。

【0166】

実施例6

実施例5の樹脂微粒子5の代わりに樹脂微粒子6を用いた以外は、実施例5と同様にして現像剤6を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

実施例1と比較して樹脂微粒子のTgが高いが、結晶性を有するポリエステルの含有率が高いため、優れた低温定着性が得られている。

【0167】

実施例7

実施例5の樹脂微粒子5の代わりに樹脂微粒子7を用いた以外は、実施例5と同様にして

現像剤7を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

実施例1と比較して結晶性を有するポリエステル含有率が低い、結晶性を有するポリエステル樹脂が大きい為、実施例1と同等の低温定着性が得られている。

【0168】

実施例8

実施例1において、微粒子分散液1を微粒子分散液8に変更した以外は、実施例1と同様に現像剤8を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

実施例1と比較して樹脂微粒子の構成、及び物性は同等であるにも関わらず、地汚れランクが若干劣っている。これは、流動性の悪い結晶性を有するポリエステル樹脂が樹脂微粒子の表面に存在しているため、トナーの流動性が若干損なわれているためと考えられる。実用上問題ないが、より優れた画像を得るためには、結晶性を有するポリエステル樹脂をシード重合した樹脂微粒子を用いることが好ましいと言える。

【0169】

比較例1

実施例5の樹脂微粒子5の代わりに樹脂微粒子9を用いた以外は、実施例5と同様にしたがトナー粒子を得ることが出来なかった。

これより、水中に樹脂微粒子を添加してトナー粒子を得るためには、樹脂微粒子の粒径が800nm以下、より好ましくは400nm以下の粒径である必要がある。

【0170】

比較例2

実施例1において、微粒子分散液1を微粒子分散液9に変更した以外は、実施例1と同様に現像剤10を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

樹脂微粒子の粒径が大きいため、低温定着性を阻害している。しかしながら、優れた熱保存性を有している。

【0171】

比較例3

母体粒子Aを80部、樹脂微粒子No. 1を20部、疎水性シリカ0.3部、および酸化チタン0.3部を、ヘンシェルミキサーで攪拌混合し(攪拌回転数2000rpmで30秒間を5回)トナー1を得た。このトナーをSEMで観察したところ、粒子表面に結晶性を有する樹脂が付着した状態であることが確認された。このトナー2.5重量部と、シリコンコートフェライトキャリア(芯材粒径45 μ m)97.5重量部を、ターブラーミキサーで攪拌し現像剤11を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

結晶性を有するポリエステル樹脂がトナーの最表面に出ているため、トナーの流動性が悪く、地汚れ、及び画質の悪化が見られた。

【0172】

比較例4

実施例1において、微粒子分散液1を微粒子分散液10に変更した以外は、実施例1と同様に現像剤12を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

比較例3と同様に結晶性を有するポリエステル樹脂がトナーの最表面に出ているため、トナーの流動性が悪く、地汚れ、及び画質の悪化が見られた。これより樹脂微粒子中の結晶性を有するポリエステルの含有量は80%以下がいいといえる。

【0173】

比較例5

実施例1において、微粒子分散液1を微粒子分散液11に変更した以外は、実施例1と同様に現像剤13を得た。このトナーの評価結果を表1に示す。

優れた低温定着性が得られたが、熱保存性の悪化が見られた。これより樹脂微粒子のガラス転移温度(Tg)は40℃以上が必要であると言える。

【0174】

比較例6

母体粒子Aを95部と、樹脂微粒子(スチレン/アクリル酸ブチル共重合樹脂、回折ピー

クなし、 T_g 70℃、 F_1 / F_2 温度92℃)を5部とを、Qミキサーを用いて実施例1と同様の条件で攪拌混合した。その後、実施例1と同様に流動性改良剤を外添しトナーを得た。なお、流動性改良剤の外添前に一部をサンプリングしSEMで観察したところ、樹脂微粒子が粒子表面に固定化された状態のトナーが確認された。

このトナーの評価結果を表1に示す。表面に存在する樹脂微粒子が結晶性を有するものではないため、高い T_g が定着を阻害し、低温定着性のトナーとならなかった。また、保存性にも問題があった。

【0175】

【表1】

	低温定着性	耐ホットオフセット性	耐熱保存性	解像度	着色度	地汚れ
実施例1	4	4	4	4	4	5
実施例2	3	4	4	4	4	5
実施例3	5	3	4	4	4	4
実施例4	4	4	4	4	4	4
実施例5	5	4	4	5	5	4
実施例6	5	5	5	5	5	4
実施例7	5	4	4	5	5	5
実施例8	4	4	4	4	4	3
比較例1	—	—	—	—	—	—
比較例2	1	5	5	2	3	1
比較例3	5	4	5	1	3	1
比較例4	4	4	4	2	4	2
比較例5	5	3	1	3	4	3
比較例6	2	5	2	3	4	3

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

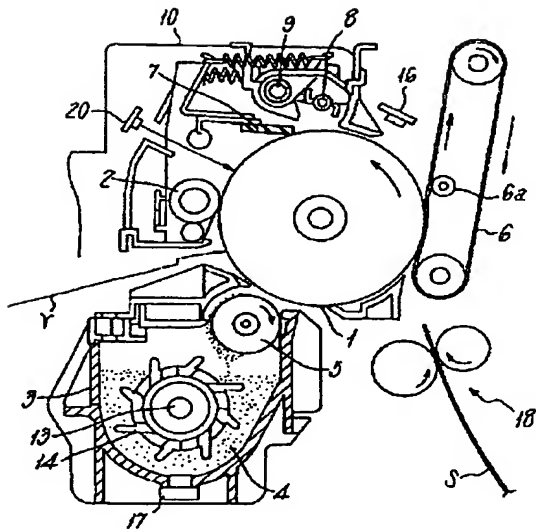
【符号の説明】

- 1 感光体（像担持体）
- 2 帯電ローラ
- 3 現像装置
- 4 現像剤
- 5 現像スリーブ（現像剤担持体）
- 6 転写ベルト（転写手段）
- 6a バイアスローラ
- 7 クリーニングブレード
- 8 回収ばね
- 9 回収コイル
- 10 感光体及びクリーニングユニット（PCU）
- 13 搬送スクリュウ
- 14 バドル（攪拌機構）
- 16 反射濃度検知センサー（Pセンサー）
- 17 トナー濃度センサー
- 18 レジストローラ

BEST AVAILABLE COPY

20 除電ランプ
S 転写紙

【図1】



(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 4 4

(72)発明者 松岡 園生

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 大木 正啓

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 田中 千秋

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 山田 雅英

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 白石 桂子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA11 AA13 AA15 AB03 AB06 AB07 CA08

CA14 DA01 EA03 EA05 EA06 EA10